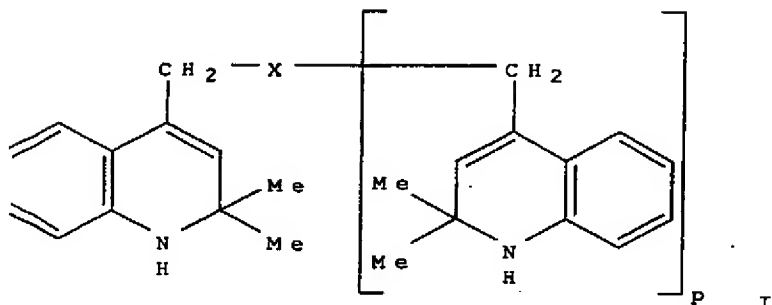


33

XP-002360487

40/48 - (C) FILE CAPLUS
STN CA Caesar accession number : 1413
AN - 1986:497341 CAPLUS
DN - 105:97341
TI - Dihydroquinolinemethanesulfonic acid derivatives
IN - Bar, Vilmos; Mercz, Jeno; Rozsnyai, Tamas
PA - Material Vegyipari Szovetkezet, Hung.
SO - Hung. Teljes, 15 pp.
CODEN: HUXXBU
DT - Patent
LA - Hungarian
FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PN - HU34450	A2	19850328	HU 1981-1771	
810616				
HU 1981-1771	B	19860328		
PRAI- HU 1981-1771		19810616		
GI				



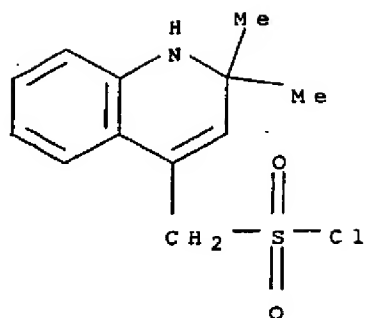
The title compds. [I; X = SO₂NR₁R₂, SO₃(C_nH_{2n+1}), SO₃(CH₂)mOH, SO₃(CH₂CHMe)mOH, SO₃(CH₂OCH₂)nOH, SO₃(CH₂)mCO₂M, SO₃(CH₂)mSO₃, etc., R₁, R₂ = H, alkyl; n = 1-8; m = 2-8; p = 0, 1; M = H, metal, alkyl] were prepd. from 2,2-dimethyl-4-[(chlorosulfonyl)methyl]-1,2-dihydroquinoline (II), as food and feed antioxidants (no data). Thus, II in BuOH was treated with NaOH to give I (X = SO₃Bu, p = 0). I are sol. in fats and have a limited soly. in water.

103996-52-7

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
(amidation and esterification of)

103996-52-7 CAPLUS

4-Quinolinemethanesulfonyl chloride, 1,2-dihydro-2,2-dimethyl- (9CI) (CA INDEX NAME)



103996-53-8P

103996-54-9P

103996-55-0P

103996-56-1P

103996-57-2P

103996-58-3P

103996-59-4P

103996-60-7P

103996-61-8P

103996-62-9P

103996-63-0P

103996-64-1P

103996-65-2P

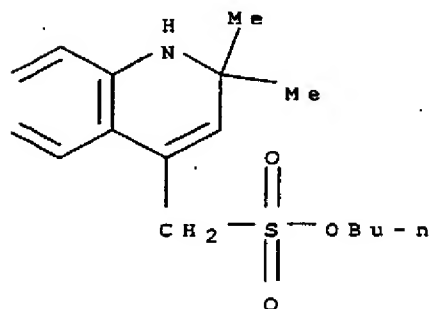
RL: SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)

(prepn. of, as antioxidant, for feeds and foods)

103996-53-8 CAPLUS

4-Quinolinemethanesulfonic acid, 1,2-dihydro-2,2-dimethyl-, butyl ester

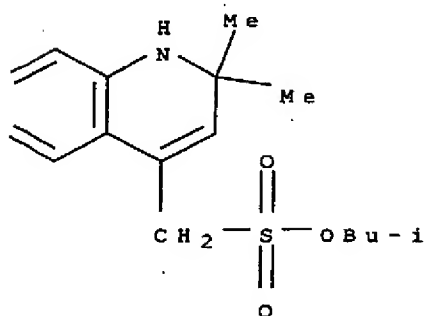
(9CI) (CA INDEX NAME)



103996-54-9 CAPLUS

4-Quinolinemethanesulfonic acid, 1,2-dihydro-2,2-dimethyl-, 2-methylpropyl

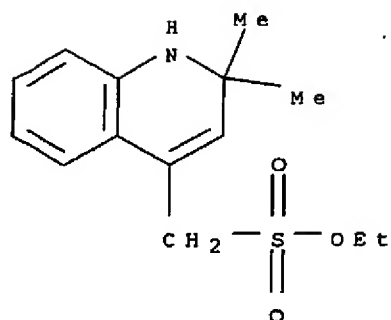
ester (9CI) (CA INDEX NAME)



103996-55-0 CAPLUS

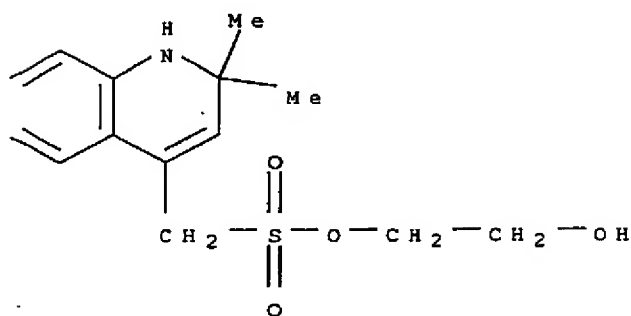
4-Quinolinemethanesulfonic acid, 1,2-dihydro-2,2-dimethyl-, ethyl ester

(9CI) (CA INDEX NAME)



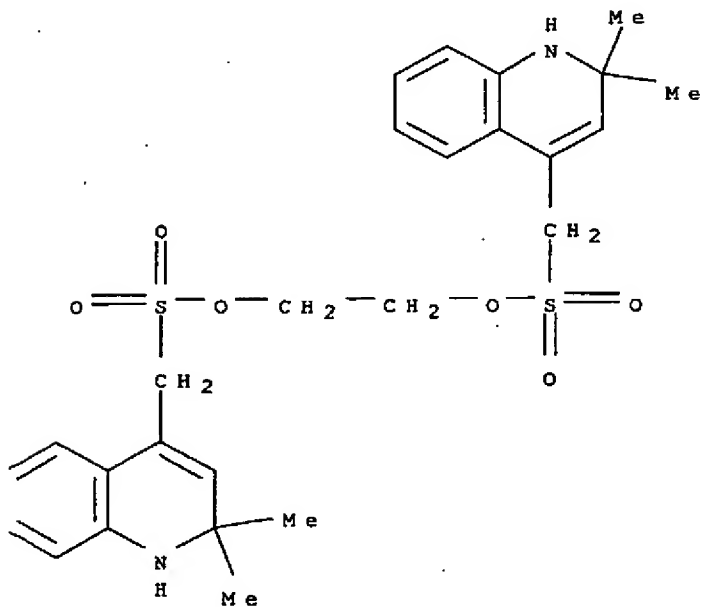
103996-56-1 CAPLUS

4-Quinolinemethanesulfonic acid, 1,2-dihydro-2,2-dimethyl-, 2-hydroxyethyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)



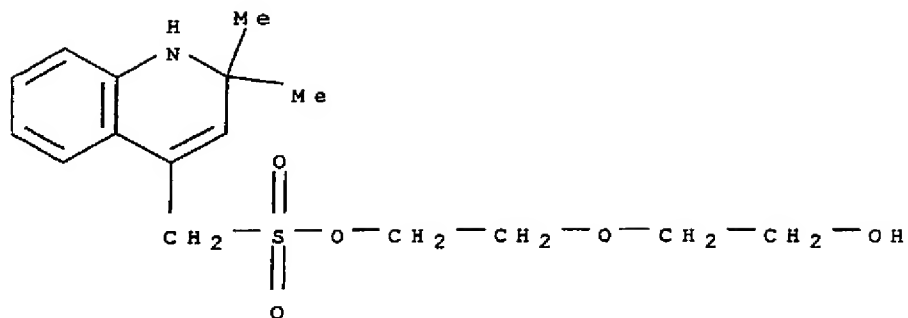
103996-57-2 CAPLUS

4-Quinolinemethanesulfonic acid, 1,2-dihydro-2,2-dimethyl-, 1,2-ethanediyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)



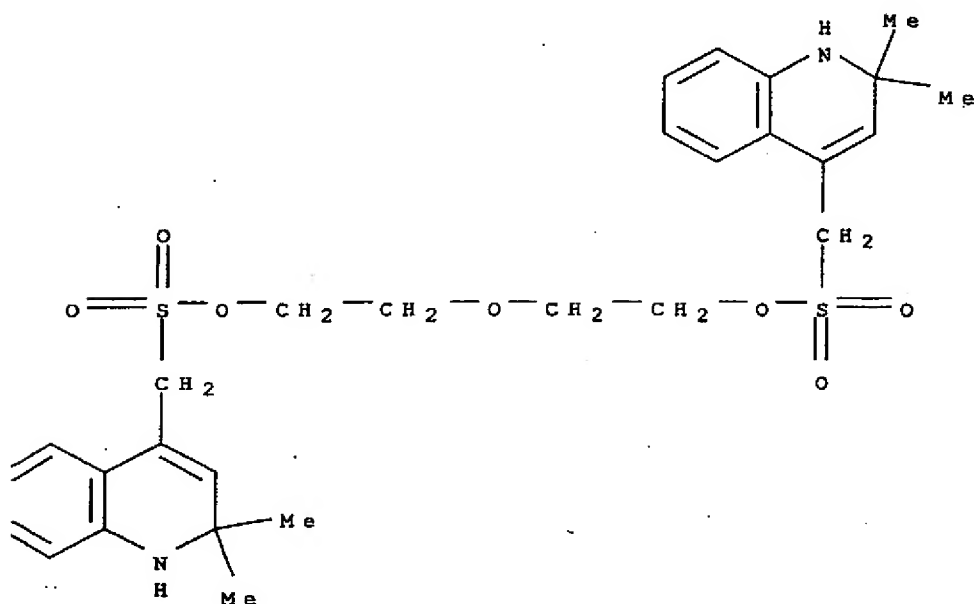
103996-58-3 CAPLUS

4-Quinolinemethanesulfonic acid, 1,2-dihydro-2,2-dimethyl-, 2-(2-hydroxyethoxy)ethyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)



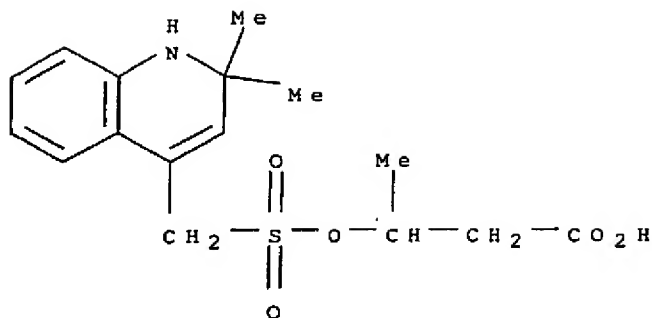
103996-59-4 CAPLUS

4-Quinolinemethanesulfonic acid, 1,2-dihydro-2,2-dimethyl-,
oxydi-2,1-ethanediyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)



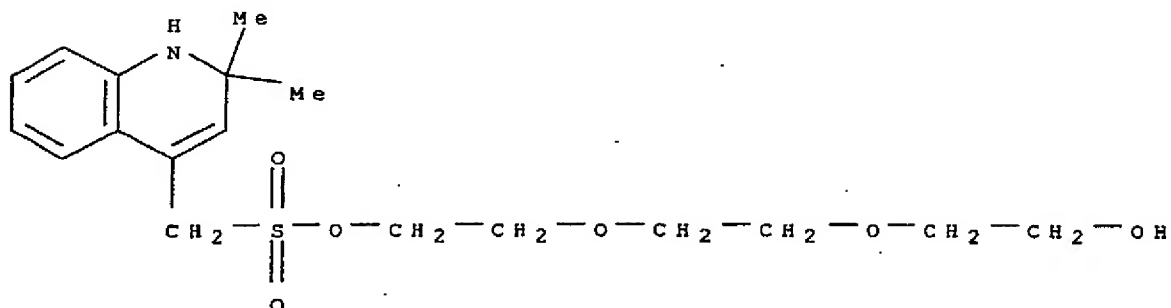
103996-60-7 CAPLUS

Butanoic acid, 3-[[[(1,2-dihydro-2,2-dimethyl-4-
quinolinyl)methyl]sulfonyl]oxy]-, monosodium salt (9CI) (CA INDEX NAME)

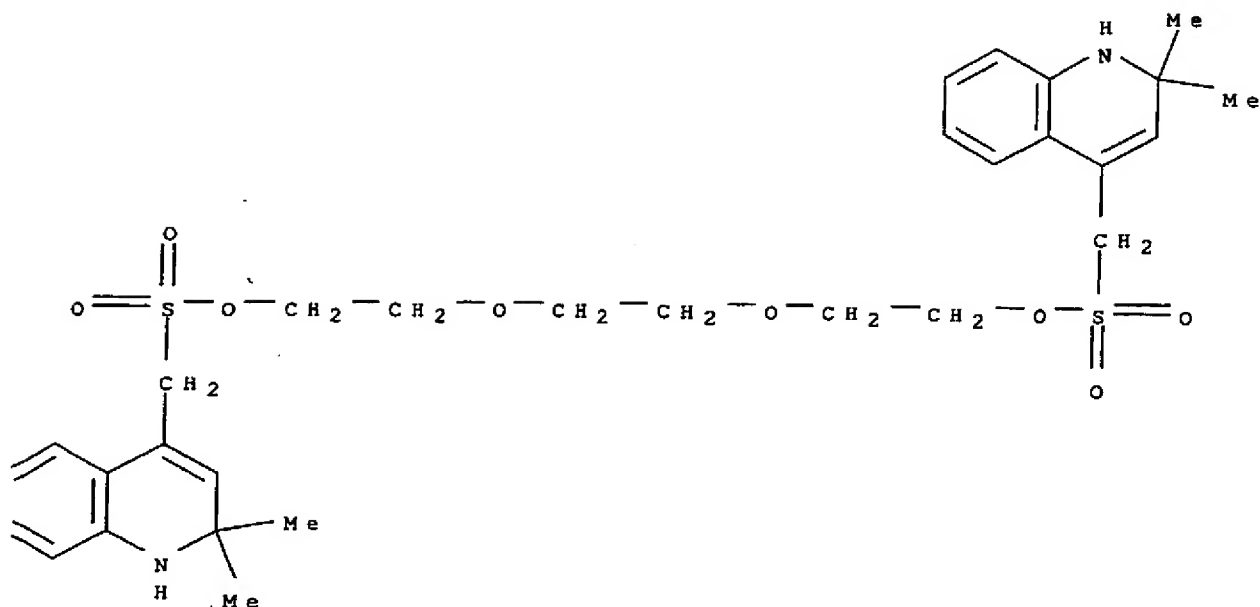


† Na

1 103996-61-8 CAPLUS
 1 4-Quinolinemethanesulfonic acid, 1,2-dihydro-2,2-dimethyl-,
 2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)

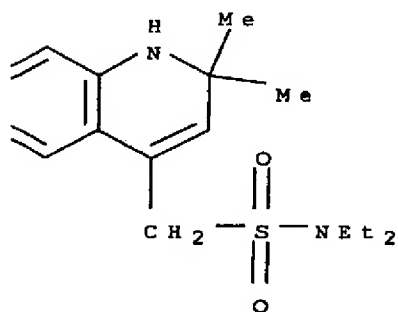


103996-62-9 CAPLUS
 4-Quinolinemethanesulfonic acid, 1,2-dihydro-2,2-dimethyl-,
 1,2-ethanediylbis(oxy-2,1-ethanediyl) ester (9CI) (CA INDEX NAME)



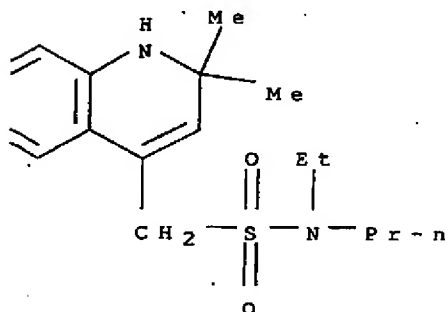
103996-63-0 CAPLUS

4-Quinolinemethanesulfonamide, N,N-diethyl-1,2-dihydro-2,2-dimethyl- (9CI)
(CA INDEX NAME)



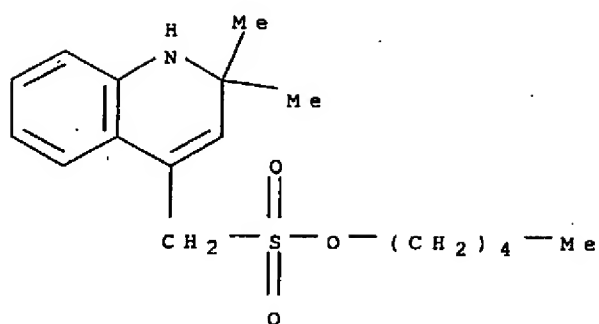
103996-64-1 CAPLUS

4-Quinolinemethanesulfonamide, N-ethyl-1,2-dihydro-2,2-dimethyl-N-propyl-
(9CI) (CA INDEX NAME)



103996-65-2 CAPLUS

4-Quinolinemethanesulfonic acid, 1,2-dihydro-2,2-dimethyl-, pentyl ester
(9CI) (CA INDEX NAME)



MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁGORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATALSZABADALMI
LEÍRÁS

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

B

A bejelentés napja: (22) 81. 06. 16.

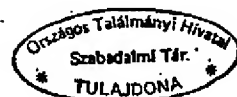
(21) 1771/81

A közzététel napja: (41) (42) 1985. 03. 28.

Megjelent: (45) 1988. 04. 29.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,

C 07 D 215/00



Feltaláló(k): (72)

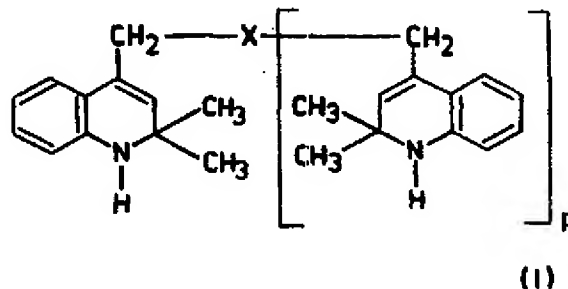
BÁR Vilmos műszaki tanácsadó, MERCZ Jenő műszaki vezető,
ROZSNYAI Tamás, laboratóriumi vezető, Budapest

Szabadalmas: (73)

MATERIAL Vegyipari Szövetkezet, Budapest

(54) ELJÁRÁS A 2,2-DIMETIL-4-METÁNSZULFONSAV-1,2-DIHDROKINOLIN ZSÍROLDÉKONY
ÉS/VAGY KORLÁTOZOTTAN VIZOLDÉKONY SZÁRMAZÉKAINAK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

Az új vegyületek az (I) általános képlettel foglal-
hatók össze -, képletbenX jelentése egy $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}_1\text{R}_2)$, $-\text{SO}_3(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$,
 $-\text{SO}_3-(\text{CH}_2)_m\text{OH}$, $-\text{SO}_3(\text{CH}_2\text{CH})_m\text{OH}$, $-\text{SO}_3(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{OH}$, $-\text{SO}_3(\text{CH}_2)_m\text{COOM}$,
 $-\text{SO}_3(\text{CH}_2\text{CH})\text{COOM}$, $-\text{SO}_3(\text{CH}_2)_m\text{SO}_3-$ vagy $\text{SO}_3(\text{CH}_2\text{CH})_m\text{SO}_3$ általános képletű csoport, ahol R_1 és R_2 jelentése egymástól függetlenül hidro-
génatom vagy alkilcsoport, n értéke 1-8, m értéke
2-8, M jelentése hidrogén- vagy fématom vagy 1-4
szénatomos alkilcsoport, p értéke 0 vagy 1.Az új vegyületek előállítása önmagukban ismert
módszerekkel, a (II) képletű 2,2-dimetil-4-metán-
szulfoklorid-1,2-dihidrokinolinból vagy a 2,2-di-
metil-4-metánszulfonsav-1,2-dihidrokinolinból
történhet.

A találmány tárgya eljárás a 2,2-dimetil-4-metánszulfonsav-1,2-dihidrokinolin zsiroldekony és/vagy csak korlátozott mértékben vízdékony, új származékainak előállítására. Az új vegyületek antioxidáns hatással rendelkeznek, és kiválóan használhatók például állati takarmányok és élelmiszeripari termékek stabilizálására.

Ismert antioxidáns hatású vegyület a 2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolin (a továbbiakban acetanil), amely anilin és aceton kondenzációjával iparilag aránylag olcsón előállítható. Bár a vegyület akut toxicitása (CFLP egereken $LD_{50} = 2$ g (testsúly kg) kedvező, instabilitása és polimerizációs hajlama nem teszi lehetővé, hogy önállóan antioxidánsként használják.

Az acetanil fent említett hátrányos tulajdonságai miatt állati takarmányok stabilizálására kifejlesztették a 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolint (a továbbiakban EMQ), és – kizárólag ipari célokra – polimerizált, főleg dimer termékét a Flekto H-1. E két utóbbi antioxidáns zsiroldekony, és az EMQ akut toxicitása megegyezik az acetanil akut toxicitásával.

J. Cliffe (J. Chem. Soc. 1933, 1327–1331) előállította az acetanil szulfonsavat, amelyet 2,2,4-trimetil-7-szulfonsav-1,2-dihidrokinolinnak velt, amely azonban mágneses magrezonanciás spektroszkópiával meghatározva 2,2-dimetil-4-metánszulfonsav-1,2-dihidrokinolinnak bizonyult. Ez kitűnik a 185 203 számú magyar szabadalmi leírásból. A szulfonált termék előállítható oleummal, kénsavval vagy klórszulfonsavval való reagáltatással, de szobahőmérsékleten oly kismértékben liofil, hogy olajok és zsírok, valamint zsiroldekony vitaminok, de főként egy vagy több telítetlen kötést tartalmazó olajok és zsírok stabilizálására, oxidációs károsodás elleni védelmére antioxidánsként nem alkalmas. A termék hatékonyságának mérésére a 60 °C-on vagy ennél magasabb hőmérsékleten végzett gyorsított vizsgálatok, így például az aktív oxigén módszer (AOM), nem mérvadók, mert a magasabb hőmérséklet és a befűtás, ami keveredést is okoz, jobb oldékonyt, illetve eloszlást biztosít. Ilyen körülmények szobahőmérsékleten nincsenek, így a kapott adatok nem jellemzőek a termék használhatóságára.

Azt találtuk, hogy a 2,2-dimetil-4-metánszulfonsav-1,2-dihidrokinolin bizonyos zsiroldekony és/vagy korlátozottan vízdékony származékai kiváló antioxidáns hatást mutatnak, és kedvező akut toxicitási értéküknel fogva igen jól használhatók takarmányozási, illetve élelmiszeripari célokra.

A találmány tárgya eljárás az (I) általános képletű 2,2-dimetil-4-metánszulfonsav-származékok előállítására. Az (I) általános képletben

X jelentése egy $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}_1\text{R}_2)$,
 $-\text{SO}_3-(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$, $-\text{SO}_3-(\text{CH}_2)_m\text{OH}$,
 $\text{SO}_3(\text{CH}_2\text{CH})_m\text{OH}$, $-\text{SO}_3(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{OH}$,

$-\text{SO}_3(\text{CH}_2)_m\text{COOM}$, $-\text{SO}_3(\text{CH}_2\text{CH})\text{COOM}$,

$-\text{SO}_3(\text{CH}_2)_m\text{SO}_3-$ vagy

$-\text{SO}_3(\text{CH}_2\text{CH})_m\text{SO}_3-$ általános képletű csoport,
 CH_3

képletben

R_1 és R_2 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, n értéke 1–8, m értéke 2–8, M jelentése hidrogén- vagy fématom előnyösen nátrium- vagy káliumatom, $\frac{1}{2}$ kalcium- vagy $\frac{1}{2}$ magnéziumatom vagy 1–4 szénatomos alkilcsoport, p értéke 0 vagy 1.

A találmány szerint az (I) általános képletű vegyületeket – X, n, m, R_1 , R_2 és p a fenti jelentésű – úgy állítjuk elő, hogy a (II) képletű 2,2-dimetil-4-metánszulfoklorid-1,2-dihidrokinolint

a) az X helyén $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}_1\text{R}_2)$ általános képletű vegyületek előállítására, amelyekben p értéke 0, ammónium-hidroxiddal vagy egy $\text{NH}(\text{R}_1'\text{R}_2')$ általános képletű primer vagy szekunder aminnal reagáltatjuk, ahol a képletekben R_1 , R_2 a fenti jelentésű, míg R_1' és R_2' jelentése megegyezik R_1 és R_2 jelentésével, azzal a megkötéssel, hogy egyikük mindig hidrogénatomtól eltérő jelentésű; vagy

b) az X helyén $-\text{SO}_3(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ általános képletű csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására – n a fenti jelentésű, p értéke 0 – $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ általános képletű alifás alkoholokkal, vagy a megfelelő alkoholatokkal reagáltatjuk, célszerűen savmegkötő szer jelenlétében; vagy

c) az X helyén $-\text{SO}_3(\text{CH}_2)_m\text{OH}$, $\text{SO}_3(\text{CH}_2\text{CH})_m\text{OH}$, vagy $-\text{SO}_3(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{OH}$

CH_3
 általános képletű csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására – ahol p értéke 0, n és m a korábbi jelentésű – a megfelelő alifás polialkoholokkal vagy származékaikkal, célszerűen $\text{OH}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$, $\text{OH}(\text{CH}_2\text{CH})_m\text{OH}$ vagy

CH_3
 $\text{OH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{OH}$ általános képletű dialkoholokkal – m és n a fenti jelentésű – reagáltatjuk, célszerűen savmegkötő szer jelenlétében; vagy

d) az X helyén $-\text{SO}_3(\text{CH}_2)_m\text{COOM}$ vagy $-\text{SO}_3(\text{CH}_2\text{CH})_m\text{COOM}$ általános képletű csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására – a képletben p értéke 0, m, n és M a korábbi jelentésű – $\text{OH}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$ vagy $\text{OH}(\text{CH}_2\text{CH})_m\text{COOH}$ általános képletű alifás oxikarbonsavakkal vagy izooxikarbonsavakkal vagy ezek sóival vagy észtereivel reagáltatjuk, célszerűen savmegkötő szer jelenlétében; vagy

e) az X helyén $-\text{SO}_3(\text{CH}_2)_m\text{SO}_3-$ vagy $-\text{SO}_3(\text{CH}_2\text{CH})_m\text{SO}_3-$ általános képletű csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására – p értéke 1, m a korábbi jelentésű – $\text{OH}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ vagy $\text{OH}(\text{CH}_2\text{CH})_m\text{OH}$ általános

CH_3
 karbonsavakkal vagy izooxikarbonsavakkal vagy ezek sóival vagy észtereivel reagáltatjuk, célszerűen savmegkötő szer jelenlétében; vagy

f) az X helyén $-\text{SO}_3(\text{CH}_2)_m\text{SO}_3-$ vagy $-\text{SO}_3(\text{CH}_2\text{CH})_m\text{SO}_3-$ általános képletű csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására – p értéke 1, m a korábbi jelentésű – $\text{OH}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ vagy $\text{OH}(\text{CH}_2\text{CH})_m\text{OH}$ általános

CH_3
 tot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására – p értéke 1, m a korábbi jelentésű – $\text{OH}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ vagy $\text{OH}(\text{CH}_2\text{CH})_m\text{OH}$ általános

CH_3

képletű dialkoholokkal reagáltatjuk, 1 mol szulfokloridra számítva 1 mol savmegkötőszert jelenlétében; vagy

f) az X helyén $-\text{SO}_3(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ általános képletű csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületek előállítására – n a korábbi jelentésű, p értéke 0 – a 2,2-dimetil-4-metánszulfonsav-1,2-dihidrokinolin alkálifém-sóit $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Hal}$ általános képletű alkil-halogenidekkel reagáltatjuk, ahol n a korábbi jelentésű, Hal halogénatomot jelent.

A 2,2-dimetil-4-metánszulfoklorid-1,2-dihidrokinolint az a)-e) eljárások szerint célszerűen melegen reagáltatjuk a megfelelő reagensekkel, illetve a 2,2-dimetil-4-metánszulfonsav-1,2-dihidrokinolin-alkálifém-sót célszerűen nyomás alatt, melegen visszük reakcióba a megfelelő alkil-halogenidekkel. Savmegkötőszerként célszerűen alkálifém-hidroxidokat, -karbonátokat vagy -hidrokarbonátokat használunk.

A kapott termék elkülönítése szokásos eljárásokkal, például vízre öntéssel és/vagy extrahálással történik. Az extrakcióhoz célszerűen klórozott szénhidrogéneket, alifás ketonokat vagy a benzolt, illetve homológjait használjuk. A tisztítást átkristályosítással vagy például vákuumbepárlással végezzük.

A 2,2,4-metánszulfoklorid-1,2-dihidrokinolin előállítására az ismert eljárásokat használjuk, pl. 2,2-dimetil-4-metánszulfonsav-1,2-dihidrokinolint klórszulfonsavval, vagy a szulfonsavszármazék sóját foszforpentaklorid, vagy foszforoxidtriklorid vagy foszfortrikloriddal reagáltatjuk. Az előállításoknál oldószert, pl. széntetrakloridot is használhatunk. Egy másik eljárás szerint a szulfonsavat tioukloriddal vagy foszgénnel reagáltatunk.

Lati tenyésztésű CFLP egereken végzett akut toxicitási vizsgálatok szerint az új származékok eleget tesznek a WHO/FAO 1967-ben kelt ajánlásának, mely szerint takarmányozási, illetve élelmiszeripari célokra stb. olyan antioxidánsokat használjanak, amelyeknek LD_{50} értéke nagyobb mint 5 g/kg. Ilyen tekintetben felülmúlják az EMQ-t. A BHT-nál – 4-metil-2,6-di-terc-butil-fenil – az azonos körülmények között elvégzett akut toxicitási vizsgálat alapján az LD_{50} csak 1 g/kg. Ezek szulfonsav származékoknál sokkal valószínűleg nebb az élő szervezetben a deszulfonálódás, és így az instabil, polimerizálódásra hajlamos, tehát toxikus acetanilil keletkezése.

A szobahőmérsékleten való hatékonysági vizsgálatra az úgynevezett lepke módszert alkalmaztuk. Ezt ismerteti a: Fette, Seife und Anstrichmittel 57,293,1955; és idem 49,827,1957; 3. Inter. Brotkongress 105,1955, és ezt ajánlja Merck: Oxynex című antioxidáns ismertető füzetében.

A módszer: Csukamájolajat használunk és mindegyik antioxidánsból, valamint összehasonlítás céljából EMQ-ból és BHT-ból 20 és 40 mg%-os csukamájolajos oldatokat készítünk. Olyan lepkéket állítunk elő durva felületű szűrőpapírból, amelynek az átmérője 5 cm és amelyet középen gombostűvel kartonpapírra rögzítünk úgy, hogy a levegőben álljanak és semmihez ne érjenek. Ezután az elkészített oldatok mindegyikéből 0,3 ml-t felcsepegtetünk a lepkére, vigyázva arra, hogy az oldat teljesen

befedje a szűrőpapír felületét. Kontrollként tiszta csukamájolajat használunk. A tárolás szobahőmérsékleten történik és bizonyos időközönként a kontrollból és mindegyik mintából leveszünk 1–3 db lepkét, a peroxidszám meghatározására. A levett lepkét Erlenmayer lombikba helyezzük és 20 ml széntetraklorid-ecetsav 2/1 arányú elegyével leoldjuk a felületről az olajat, majd ismert analitikai metodikával, például jodometriásan meghatározzuk a peroxid számot.

Találmányunk további részleteit a következő példákkal szemléltetjük, anélkül, hogy találmányunkat a példákra kívánnánk korlátozni.

Peroxidszám

	Kiindulási érték	24 óra	48 óra	72 óra	96 óra
Kontroll	16	62	122,4	148	221
BHT 20 mg%	16	24,7	58,9	67	69
BHT 40 mg%	16	21,1	54,5	62,4	63,5
EMQ 20 mg%	16	20,4	53,6	62,3	64
EMQ 40 mg%	16	19,1	51,2	57,4	59,8
1 pl. 20 mg%	16	22,3	54,1	59,7	61,3
1 pl. 40 mg%	16	18,2	50,3	54,9	57,6
4 pl. 20 mg%	16	24,7	46,2	61,8	63,8
4 pl. 40 mg%	16	19,3	52	50,4	60,9
5 pl. 20 mg%	16	27,6	59,3	64,5	67,8
5 pl. 40 mg%	16	22,7	55,1	61,2	63,4
6 pl. 20 mg%	16	29,8	64,3	68,7	70,2
6 pl. 40 mg%	16	25,3	59,8	64	66,5
7 pl. 20 mg%	16	27,5	61,5	64,2	67,1
7 pl. 40 mg%	16	23,8	56,1	59,8	62,9
10 pl. 20 mg%	16	30,1	66,8	70,3	75,6
10 pl. 40 mg%	16	27,4	62,3	67,8	71,8
11 pl. 20 mg%	16	29,6	61,3	78,2	71,4
11 pl. 40 mg%	16	35,4	57,8	61,9	68
12 pl. 20 mg%	16	25,7	58	63,2	67,9
12 pl. 40 mg%	16	25,2	55,4	59,8	64,5
13 pl. 20 mg%	16	27,1	61,3	67,3	71,4
13 pl. 40 mg%	16	24,8	59,6	63,7	68,9
14 pl. 20 mg%	16	25,2	57,6	60,4	63,2
14 pl. 40 mg%	16	26,4	51,5	55,8	59,9

1. példa

Egy keverővel, belső hőmérővel, visszafolyóhűtővel és csepegtetőtölcsérrel ellátott 2 l-es lombikba beadagolunk 148 g butilalkoholt – de nagyobb főlöleget is alkalmazhatunk – és 271 g 2,2-dimetil-4-metánszulfoklorid-1,2-dihidrokinolin-szulfokloridot (a továbbiakban acetanilil-szulfoklorid). Melegítéssel oldjuk a szulfokloridot, majd visszahűtjük szobahőmérsékletre. A csepegtetőtölcsérből folyamatosan állandó keverés mellett 290 ml 5 N nátrium-hidroxid vizes oldatát adagoljuk, körülbelül 3 óra alatt úgy, hogy a hőmérséklet 25–30 °C között maradjon. Rövid ideig 15 percig 60–70 °C-ra melegítjük, majd visszahűlés után a keletkezett észtert petroléterrel, vagy benzollal extraháljuk. Vízre való öntésnél is elvált az észtert tartalmazó olajos fázis, de ilyen körülmények között egyrészt a főlölegetben alkalmazott alkohol visszanyerése körülményesebb, másrészt az észter szárítása is nehezebb.

Az észtert tartalmazó oldatot először 5–10% só-savval mossuk, majd 5% nátrium-karbonáttal,

majd kétszer vízzel. Szárítjuk vízmentes nátrium-szulfáttal, vagy kalcium-kloriddal vagy kétszer izzított nátrium-acetáttal. Az oldószer lehajtása után a nyers észter kitermelése 263 g, ami 85%-nak felel meg szulfokloridra számítva. A nyers észter önállóan is használható antioxidánsként, ill. a szokásos eljárásokkal tovább tisztítható.

2. példa

Az 1. példa szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy nátrium-hidroxid vizes oldata helyett folyamatosan 53 g vízmentes porított nátrium-karbonátot adagolunk, amikor is az adagolásnál visszafolyó hűtőt nem alkalmazunk.

3. példa

A 2. példa szerint járunk el, azzal az eltéréssel, hogy nátrium-karbonát helyett 23 g fém-nátriumot adagolunk folyamatosan.

4. példa

Az 1. példa szerint járunk el, de butilalkohol helyett izo-butilalkoholt használunk.

5. példa

Az 1. példa szerint járunk el, de butilalkohol helyett főlegesen 150 g 96% etilalkoholt használunk.

6. példa

Az 1. példa szerint járunk el, de butilalkohol helyett 180 g etilén-glikolt használunk.

7. példa

Az 1. példa szerint járunk el, de butilalkohol helyett 190 g dietilén-glikolt használunk.

8. példa

Az 1. példa szerint járunk el, de a reakciót oldószeres közegben folytatjuk le és oldószernek 250 g metiletilketont használunk.

9. példa

Egy lombikba, mely keverővel, visszafolyó hűtővel és csepegtetőtölcsérrel van ellátva, beadagolunk 300 g metil-etil-ketont és ebben oldunk 271 g acetanil-szulfokloridot, majd keverés mellett 20–25 °C-on beadagolunk 120 g oxivajsav-nátrium-sót, vagy a só vizes oldatát, illetve izo-oxivajsavat, vagy nátriumsóját és folyamatos keverés mellett úgy, hogy

a hőmérséklet 30 °C-t ne haladja túl, beadagoljuk 220 g nátrium-hidroxid vizes oldatát. A beadagolás kb. 4 órát vesz igénybe. Ezután rövid ideig 60 °C-ig melegítjük az elegyet. Hűlés után a pH-t ásványi savval 5–6-ra beállítjuk, majd a további izolálást, ill. tisztítást az 1. példa szerint végezzük.

10. példa

Az 1. példában leírt felszerelést használjuk, azzal az eltéréssel, hogy a visszafolyó hűtőt egy kalcium-kloridos csővel zárjuk el. A lombikba beadagolunk 271 g acetanil-szulfokloridot, amit 300 g metil-etil-ketonban oldunk. Folyamatos keverés mellett beadagolunk 40 g trietilén-glikolt és körülbelül 3 óra alatt maximum 30 °C-on 23 g fémnátriumot. A reakció lezajlása után 20 percig visszafolyatás alatt tartjuk, majd lehűlés után híg ásványi savval a pH-t körülbelül 5-re állítjuk és benzollal extraháljuk. A további feldolgozás, mint az 1. példában.

11. példa

Az 1. példában leírt berendezésben 345 g 25%-os ammónium-hidroxid oldathoz 135 g acetanil-szulfokloridot adagolunk és 4 órán keresztül visszafolyatjuk, majd lehűtjük. A kivált nyers terméket (72%-os kitermelés) etilalkohol-víz rendszerből kristályosítjuk át.

12. példa

Bombacsőbe bemérünk 1,35 g acetanil-szulfokloridot és 2,25 g etilamint. Leforrasztjuk, majd 120 percig 90 °C-on reagáltatjuk. Feldolgozása a 11. pont szerint.

13. példa

A 12. példa szerinti eljárás, de etilamin helyett 3 g propiletilamint alkalmazva.

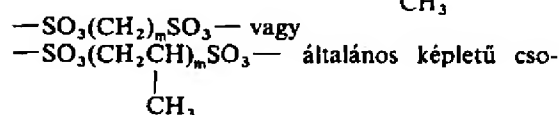
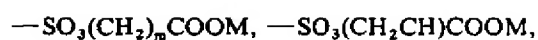
14. példa

Bombacsőbe bemérünk 2,71 g acetanil-szulfonsavas nátriumot, 4 g amiljodidot és 10 g tetra-klóretánt. 120 percig 110 °C-on reagáltatjuk. A feldolgozás az 1. példa szerint történik.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás az (I) általános képletű 2,2-dimetil-4-metánszulfonsav-1,2-dihidrokinolin-származékok előállítására – a képletben

X jelentése egy $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}_1, \text{R}_2)-$,
 $-\text{SO}_3-(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})-$, $-\text{SO}_3-(\text{CH}_2)_m\text{OH}$,
 $-\text{SO}_3(\text{CH}_2\text{CH})_m$, $\text{SO}_3(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{OH}$,
 CH_3



R_1 és R_2 jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport, n értéke 1-8, m értéke 2-8, M jelentése hidrogén- vagy fématom előnyösen nátrium- vagy káliumatom, vagy 1-4 szénatomos alkilcsoport, p értéke 0 vagy 1, *azzal jellemezve*, hogy a (II) képletű 2,2-dimetil-4-metánszulfoklorid-1,2-dihidrokínolint

a) olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, ahol X egy $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_1\text{R}_2)$ általános képletű csoportot jelent és p értéke 0 – R_1 és R_2 a tárgyi körben megadott jelentésű – ammónium-hidroxid-
dal vagy egy $\text{HN}(\text{R}_1'\text{R}_2')$ általános képletű primer vagy szekunder aminnal – R_1' és R_2' jelentése megegyezik R_1 és R_2 tárgyi körben megadott jelentésével, *azzal a megkötéssel*, hogy egyikük mindig hidrogénatomtól eltérő jelentésű – reagáltatjuk; vagy

b) olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, ahol X jelentése $-\text{SO}_3(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ általános képletű csoport, p értéke 0, – n a tárgyi körben megadott jelentésű – $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{OH}$ általános képletű alifás alkoholokkal vagy a megfelelő alkoholatokkal reagáltatjuk, célszerűen savmegkötőszert jelenlétében; vagy

c) olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, ahol X $-\text{SO}_3(\text{CH}_2)_m\text{OH}$,
 $-\text{SO}_3(\text{CH}_2\text{CH})_m\text{OH}$ vagy

$-\text{SO}_3(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{OH}$ általános képletű csoportot jelent és p értéke 0 – n és m a tárgyi körben megadott jelentésű – a megfelelő alifás polialkoholokkal vagy származékaikkal, célszerűen $\text{OH}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $\text{OH}(\text{CH}_2\text{CH})_m\text{OH}$ vagy

$\text{OH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{OH}$ általános képletű dialkoholokkal – m és n a tárgyi körben megadott jelentésű – reagáltatjuk, célszerűen savmegkötőszert jelenlétében; vagy

d) olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, ahol X $-\text{SO}_3(\text{CH}_2)_m\text{COOM}$ vagy $-\text{SO}_3(\text{CH}_2\text{CH})_m\text{COOM}$ általános képletű csoportot jelent és p értéke 0 – m és M a tárgyi körben megadott jelentésű – $\text{OH}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$ vagy $\text{OH}(\text{CH}_2\text{CH})_m\text{COOH}$ általános képletű alifás oxid-

karbonsavakkal vagy izooxikarbonsavakkal vagy ezek sóival vagy észtereivel reagáltatjuk, célszerűen savmegkötőszert jelenlétében; vagy

e) olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, ahol X $-\text{SO}_3(\text{CH}_2)_m\text{SO}_3-$ vagy $-\text{SO}_3(\text{CH}_2\text{CH})_m\text{SO}_3$ általános képletű csoportot

jelent és p értéke 1 – m a tárgyi körben megadott jelentésű – $\text{OH}(\text{CH}_2)_m\text{OH}$ vagy $\text{OH}(\text{CH}_2\text{CH})_m\text{OH}$

általános képletű dialkoholokkal reagáltatjuk, 1 mol szulfokloridra számítva 1 mol savmegkötőszert jelenlétében; vagy

f) olyan (I) általános képletű vegyületek előállítására, ahol X $-\text{SO}_3(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ általános képletű csoportot jelent és p értéke 0 – n a tárgyi körben megadott jelentésű – a 2,2-dimetil-4-metánszulfonsav-1,2-dihidrokínolin alkálifém-sóit $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Hal}$ általános képletű alkil-halogenidekkel reagáltatjuk, ahol n a tárgyi körben megadott jelentésű, Hal halogénatomot jelent.

2. Az 1. igénypont szerinti b), c), d) vagy e) eljárás fogatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy savmegkötőszerként nátrium- vagy kálium-hidroxidot vagy -karbonátot vagy piridint használunk.

3. Az 1. igénypont szerinti c) eljárás fogatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy polialkoholként etilén-glikolt vagy dietilén-glikolt használunk.

1 oldal rajz

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető
Szedte a Nyomdaipari Fényszedő Üzem (877356/09)
88-0645 – Dabasi Nyomda, Budapest – Dabas
Felelős vezető: Bálint Csaba igazgató

